

А. Б. ГРИГОРОВ**ОТРИМАННЯ УЩІЛЬНЮЮЧИХ РЕЦІКЛІНГОВИХ ПЛАСТИЧНИХ МАСТИЛ**

Запропонована можливість отримання більш дешевих аналогів ущільнюючих пластичних мастил, які використовуються у нафтогазовій промисловості, з промислових та побутових відходів. Встановлено, що при додаванні до рециклінгових пластичних мастил наповнювачів у кількості від 1 до 20 % (мас.) у вигляді подрібнених відпрацьованих автомобільних шин та відходів картоно-паперової промисловості спостерігається значне поліпшення стабільності мастил, водостійкості, адгезійних властивостей та розширення температурної границі їх застосування. Отримані залежності між визначеними показниками якості мастила та концентрацією наповнювача адекватно описуються поліномом другого ступеня, про що свідчать дуже високі (0,94–0,99) значення коефіцієнтів достовірності апроксимації R2. Зважаючи на показник здатності до нанесення мастил на робочу поверхню при температурі –7 °С відмітимо, що гранична концентрація наповнювача у мастилі дорівнює 15 % (мас.).

Ключові слова: ущільнююче пластичне мастило, наповнювач, водостійкість, адгезійні властивості, показник якості, здатність до нанесення.

А.Б. ГРИГОРОВ**ПОЛУЧЕНИЕ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ РЕЦИКЛИНГОВЫХ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК**

Предложена возможность получения более дешевых аналогов уплотнительных пластических смазок, которые используются в нефтегазовой промышленности, из промышленных и бытовых отходов. Установлено, что при добавлении к рециклинговым пластическим смазкам наполнителей в количестве от 1 до 20 % (масс.) в виде измельченных отработанных автомобильных шин и отходов картоно-бумажной промышленности наблюдается значительное улучшение стабильности масел, водостойкости, адгезионных свойств и расширения температурной границы их применения. Полученные зависимости между определенными показателями качества масла и концентрацией наполнителя адекватно описываются полиномом второй степени, о чем свидетельствуют очень высокие (0,94–0,99) значения коэффициентов достоверности аппроксимации R2. Учитывая показатель способности к нанесению масел на рабочую поверхность при температуре –7 °С отметим, что предельная концентрация наполнителя в смазке равна 15 % (масс.).

Ключевые слова: уплотнительная пластичная смазка, наполнитель, водостойкость, адгезионные свойства, показатель качества, способность к нанесению.

A. B. GRIGOROV**OBTAINING SEALING RECYCLING PLASTIC LUBRICANTS**

The possibility of obtaining cheaper analogues of gaskets, used in the oil and gas industry, from industrial and domestic wastes is offered. It has been established that with the addition of recycled plastic lubricants of fillers in the amount of 1 to 20 % by weight of crushed waste tires and waste paper and paper industry, there is a significant improvement in the stability of lubricants, water resistance, adhesion properties and expansion of the temperature limit of their application. The obtained dependences between the determined quality parameters of the lubricant and the concentration of the filler are adequately described by the polynomial of the second degree, as evidenced by the very high (0.94–0.99) values of the coefficients of reliability of the approximation of R2. Taking into account the index of the ability to apply lubricants to the working surface at a temperature of –7 °C, we note that the limit concentration of the filler in the lubricant is 15 % (by mass).

Keywords: sealing plastic lubricant, filler, water resistance, adhesion properties, quality index, ability to apply.

Вступ. На сьогоднішній день в нафтопереробній промисловості намітилися певні тенденції до підвищення енергоефективності виробництва шляхом зниження собівартості готової продукції зі збереженням її властивостей.

Одним з важливих напрямків в рамках цієї тенденції, які прагнуть реалізувати передові нафтопереробні підприємства України, є розширення сировинної бази для технологічних процесів виробництва товарних нафтопродуктів, зокрема пластичних мастил, за рахунок застосування більш дешевої сировини. У зв'язку з цим в якості джерела дешевої сировини необхідно розглядати різні види відходів, існуючі запаси і швидкість накопичення яких на території України дозволить використовувати їх в промисловому масштабі.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями. Нафтохімічна промисловість України виробляє понад 40 марок пластичних мастил, які за своїм функціональним призначенням можна поділити на антифрикційні, захисні та ущільнюючі

[1]. Для зменшення витрат на виробництво кожної групи пластичних мастил їх основні компоненти можна замінити на матеріали, якими представлені побутові та промислові відходи. Так, в роботі [2] запропоновано використовувати при отриманні антифрикційних пластичних мастил у якості базової оливи використовувати відпрацьовані моторні, а загущувачем цієї бази виступають подрібнені відпрацьовані поліетиленові вироби. Аналогічний підхід можна використати при отриманні пластичних мастил, які досить широко застосовують у нафтогазовій промисловості для забезпечення герметичності запірної арматури, полегшення з'єднання труб при видобутку, транспортуванні і переробці нафти і газу.

Ущільнюючі пластичні мастила виконують свої функції у досить жорстких умовах експлуатації [3]:

- досить широкий інтервал робочих температур (40 до 200 °С);
- високий тиск до 100 МПа;
- агресивний вплив робочого середовища.

Ці умови зумовлюють стійкість до робочих середовищ, а також реологічні і адгезійні властивості, які

© А. Б. Григоров, 2018

залежать від структури пластичного мастила, що формується завдяки використанню того або іншого компоненту.

Відмінною рисою усіх ущільнюючих пластичних мастил є те, що вони окрім базової оливи, загущувача та присадок, містять у своєму складі різні наповнювачі, які і надають їм потрібні властивості. У загальному вигляді наповнювачами можуть виступати речовини, які знаходяться у мастилі у високодисперсному стані, не взаємодіють з базовою оливою. Дія більшості наповнювачів спрямована на поліпшення герметизуючих та антифрикційних властивостей пластичного мастила.

Так, у роботі [4] було досліджено вплив сажі, графіту та дисульфиду молібдену (MoS_2), які додавали до кальцієвих та літєвих пластичних мастил, у кількості від 1–15 % (мас.). Встановлено, що у розглянутому діапазоні концентрацій найліпшими протизносними властивостями, що були визначені на чотирьох шарикувій машині тертя, володіють мастилом, в яких міститься 3 % (мас.) графіту, 1 % (мас.) MoS_2 , 2,5 % (мас.) сажі. Авторами роботи [5] запропоновано поліпшувати протизносні властивості мастила Літол - 24 шляхом додавання геомодифікатора тертя – серпентиніту, з розміром часточок 0,87–2,3 мкм, у кількості 0,5–3 % (мас.). В результаті випробувань спостерігалось покращення на 26–50 % протизносних властивостей мастила в залежності від концентрації геомодифікатора.

Виходячи з особливих умов застосування ущільнювальних пластичних мастил відмітимо, що крім герметизуючих та антифрикційних властивостей не менш важливими є стабільність мастила при зберіганні та транспортуванні, температурний діапазон його застосування. Отже, у подальшому спробуємо поліпшити ці властивості у пластичному мастилі до тих значень, коли воно може бути використане при ущільненні різьбових з'єднань устаткування нафтогазової промисловості.

Викладання основного матеріалу досліджень.

Як вже відмічалось вище, для отримання ущільнюючого пластичного мастила було прийнято рішення, що з метою зниження затрат на виробництво у якості основних компонентів будуть використовуватися промислові та побутові відходи, які підвергалися попередній підготовці (див. рис. 1).

Базова олива для отримання мастила представляла собою мінеральну моторну оливу SAE 15W-40, яка відпрацювала 500 мото годин у двигуні комбайна, що виконував польові сільськогосподарські роботи.

Загущувачем виступали подрібнені відпрацьовані вироби, представлені поліетиленом низького тиску у кількості 5 % (мас.).

У якості наповнювача, який надавав би мастилу певні властивості, було взято відпрацьовані автомобільні шини та відходи картоно-паперової промисловості (целюлоза), що є одними серед багатотонних відходів, які щороку накопичуються в Україні.

На I стадії базова олива підвергається очистці від води та механічних домішок, які накопичуються у ній

під час експлуатації та зберігання. Для очистки базової оливи було вибрано метод центрифугування у центрифугі відстійного типу, при швидкості обертання 6000 об/хв. протягом 1 години. Далі забирався верхній шар оливи, приблизно 2/3 загального обсягу, для подальших досліджень.

Стадія II передбачала відпарку і очистку від домішок та подрібнення відпрацьованих поліетиленових виробів до розміру часток 2×2 мм.

Аналогічна процедура здійснювалась з наповнювачем на III стадії, де автомобільні шини були подрібнені до розміру 100 мкм з подальшим відділенням від металевих кордів. Для видалення різних забруднюючих домішок целюлоза перемішувалась з 10 % розчином NaOH протягом 30 хвилин з подальшим видаленням розчину, промивкою водою, сушкою при $100\text{--}110^\circ\text{C}$ та подрібненням до розміру 10–15 мкм. Промивку водою можна не здійснювати, але у цьому випадку NaOH буде знаходитися у суміші з целюлозою та буде виступати у мастилі додатковою протикорозійною присадкою, яка знешкоджує кислотні компоненти та утворює захисну плівку на поверхні металевих обладнання. При цьому, таке мастило не можна використовувати з обладнанням, яке виготовлено з алюмінію, особливо це стане небезпечним у присутності води.

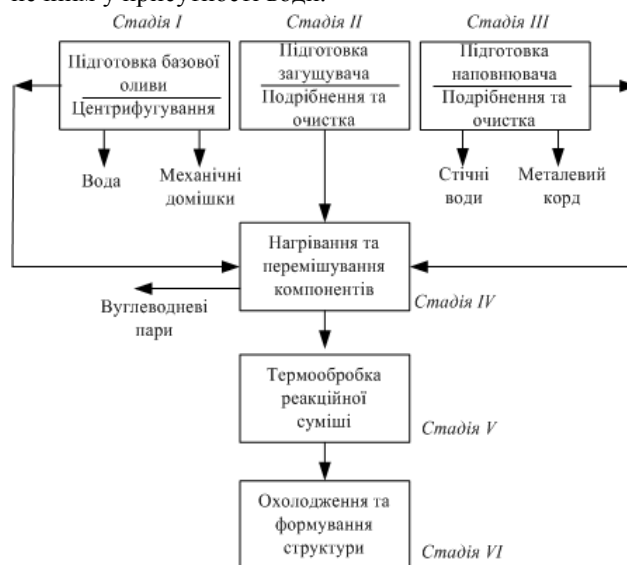


Рис. 1 – Структурна схема отримання пластичного мастила

Стадія IV характеризується змішуванням компонентів та нагріванням реакційної суміші до температури $130\text{--}170^\circ\text{C}$, в залежності від природи і властивостей компонентів. Причому, з першу перемішувалась та нагрівалась суміш базової оливи і загущувача і тільки після отримання однорідної маси додавався наповнювач. На цій стадії з реактору, де перемішуються компоненти, можуть видалятися легкі вуглеводневі фракції, які утворилися при термодеструкції вуглеводнів базової оливи.

Термообробка, яка здійснювалась на V стадії проводиться до температури $200\text{--}230^\circ\text{C}$, та є процесом, необхідним для початку формування певної

структури мастила, яка остаточно закінчується на VI стадії – стадії охолодження.

У результаті реалізації запропонованої схеми були отримані пластичні мастила, які мали однорідну структуру чорного кольору та відрізнялися концентрацією наповнювача, що коливалася в межах 5-20 % (мас.). Далі мастила були підвергнуті лабораторному дослідженню (див. рис. 2–7) у відповідності до міжнародних вимог [6].

Слід відмітити, що залежності між показниками якості пластичних мастил та концентрацією наповнювача адекватно описуються поліномом другого ступеня (див. табл. 1), про що свідчать високі значення коефіцієнту достовірності апроксимації R^2 , які коливаються в межах від 0,94 до 0,99 од.

Данні, що наведені на рис. 2 – 7, свідчать про поліпшення властивостей мастила при збільшенні у ньому концентрації наповнювача. На відміну від антифрикційних наповнювачів, при додаванні подрібнених відпрацьованих автомобільних шин та целюлози між базовою оливою та наповнювачем виникає взаємодія, тобто наповнювач набухає і поліпшує стабільність мастила. Але при концентрації наповнювачів більше 15 % (мас.) у мастил значно погіршується здатність до нанесення при температурі -7°C , що значно ускладнює їх застосування. Також, були проведені дослідження по виявленню корозійного впливу отриманого мастила на метали, зокрема мідь та сталь. Встановлено, що у відповідності до ASTM Д 4048 всі досліджувані проби мастил витримують рівень 1а.

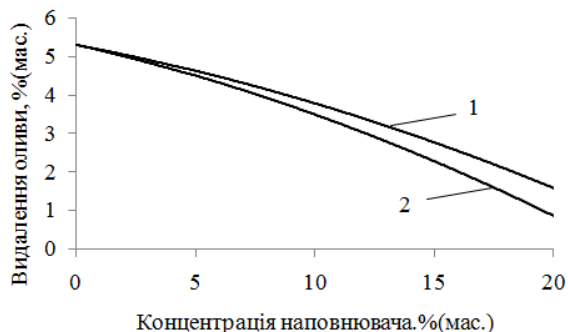


Рис. 2 – Залежність між видаленням оливи та концентрацією наповнювача: 1 – автомобільна шина; 2 – целюлоза

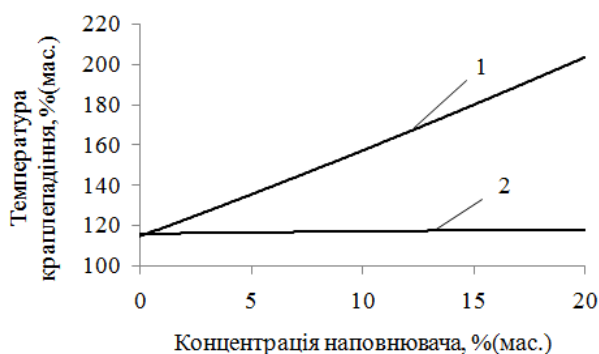


Рис. 3 – Залежність між температурою краплепадіння та концентрацією наповнювача: 1 – автомобільна шина; 2 – целюлоза



Рис. 4 – Залежність між випаровуваністю та концентрацією наповнювача: 1 – автомобільна шина; 2 – целюлоза

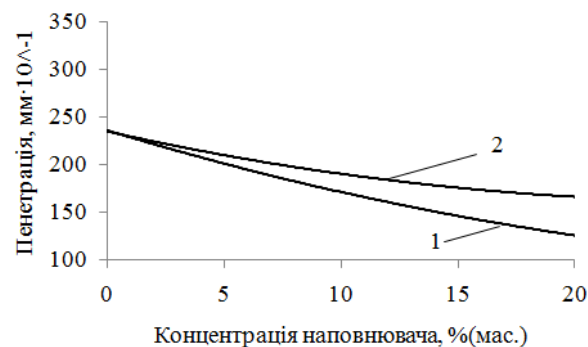


Рис. 5 – Залежність між пенетрацією та концентрацією наповнювача: 1 – автомобільна шина; 2 – целюлоза

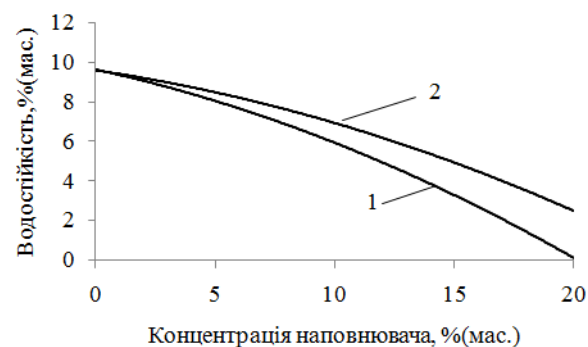


Рис. 6 – Залежність між водостійкістю та концентрацією наповнювача: 1 – автомобільна шина; 2 – целюлоза

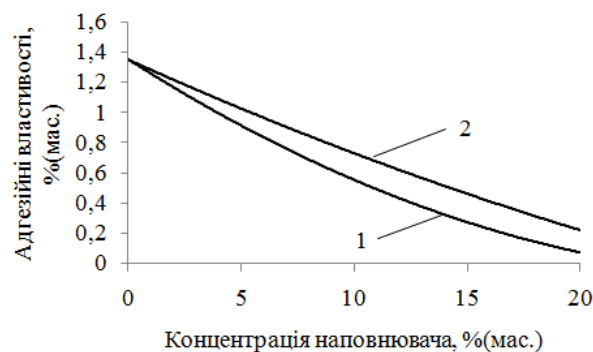


Рис. 7 – Залежність між адгезійними властивостями та концентрацією наповнювача: 1 – автомобільна шина; 2 – целюлоза

Таблиця 1 – Залежності між показниками якості мастила та концентрацією наповнювача при $p = 0,95$

№ п/п	Найменування пари показників	Рівняння регресії	R ²
1	Видалення оливи – концентрація наповнювача	Для автомобільної шини: $y = -0,0034x^2 - 0,1187x + 5,3047$	0,97
		Для целюлози: $y = -0,0041x^2 - 0,1412x + 5,3097$	0,97
2	Температура краплепадіння – концентрація наповнювача	Для автомобільної шини: $y = 0,0182x^2 + 4,0836x + 114,76$	0,96
		Для целюлози: $y = -0,0018x^2 + 0,1436x + 115,96$	0,94
3	Випаровуваність – концентрація наповнювача	Для автомобільної шини: $y = 8E - 05x^2 - 0,0123x + 0,2906$	0,99
		Для целюлози: $y = 6E - 05x^2 - 0,0112x + 0,2923$	0,97
4	Випаровуваність – концентрація наповнювача	Для автомобільної шини: $y = 0,0964x^2 - 7,4527x + 236,13$	0,99
		Для целюлози: $y = 0,1027x^2 - 5,4955x + 234,95$	0,98
5	Водостійкість – концентрація наповнювача	Для автомобільної шини: $y = -0,0106x^2 - 0,2644x + 9,6304$	0,96
		Для целюлози: $y = -0,0089x^2 - 0,1776x + 9,5922$	0,96
6	Адгезійні властивості – концентрація наповнювача	Для автомобільної шини: $y = 0,0016x^2 - 0,0959x + 1,3528$	0,98
		Для целюлози: $y = -0,0006x^2 - 0,0676x + 1,3501$	0,98

Висновки. Дослідження показали, що на базі відходів можна отримати більш дешеві ущільнюючі пластичні мастила, які можуть виступати альтернативою до тих мастил, що сьогодні використовуються у нафтогазовій промисловості.

При додаванні у мастила відпрацьованих автомобільних шин та целюлози поліпшується стабільність мастил, адгезійні властивості, водостійкість. Додавання відпрацьованих автомобільних шин також розширює температурні межі застосування мастила на 76 °C.

Зважаючи на показник здатності до нанесення мастил на робочу поверхню при температурі -7 °C відмітимо, що гранична концентрація наповнювача у мастил дорівнює 15 % (мас.).

Список літератури

1. Манг Т. Смазки. Производство, применение, свойства: справочник. СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. 944 с.
2. Andrey B. Grigorov, Oleg I. Zelenskii, Alexey V. Sytnik, The prospects of obtaining plastic greases from secondary hydrocarbon raw material/ Volume 60, 2018, Issue 5. pp. 879-883.
3. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Рекомендации по применению. Справочник / Под ред. Школьников, В. М.; Анисимов И. Г.; Бнатов С. А. Изд-во: М.: Техинформ. 1999. 596 с.
4. Muhannad A.R. Mohammed. Effect of Additives on the Properties of Different Types of Greases. Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering Vol. 14, No. 3. 2013. p. 11–21.

5. I. Levanova, A. Doykina, E. Zadorozhnayaa, R. Novikovb. Investigation Antiwear Properties of Lubricants with the Geo-Modifiers of Friction. Tribology in Industry. Vol. 39, No. 3 (2017). P. 302–306.
6. ISO 13678:2010 «Petroleum and natural gas industries - Evaluation and testing of thread compounds for use with casing, tubing, line pipe and drill stem elements». P. 56.

References (transliterated)

1. Manh T. Lubricants. Production, application, properties: reference book. St. Petersburg: OCP «Profession», 2010. 944 p. (Rus. ed.: Manh T. Zmashchennya. Vyrobnnytstvo, zastosuvannya, vlastyvoli: dovidnyk. SPb.: TSOP «Profesiya», 2010. 944 p.).
2. Andrey B. Grigorov, Oleg I. Zelenskii, Alexey V. Sytnik, The prospects of obtaining plastic greases from secondary hydrocarbon raw material/ Volume 60, 2018, Issue 5. pp. 879–883.
3. Topливо, smazochnyye materialy, tekhnicheskyye zhidkosti. Rekomendatsii po primeneniiyu. Spravochnik [Fuels, lubricants, technical fluids. Recommendations for use] / Pod red. Shkol'nikova V. M.; Anisimov I. G.; Bnatov S. A. Izd-vo: M.: Tekhinform. 1999. 596 s.
4. Muhannad A. R. Mohammed. Effect of Additives on the Properties of Different Types of Greases. Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering Vol. 14 No. 3. 2013. p. 11–21.
5. I. Levanova, A. Doykina, E. Zadorozhnayaa, R. Novikovb. Investigation Antiwear Properties of Lubricants with the Geo-Modifiers of Friction. Tribology in Industry. Vol. 39, No. 3 (2017). P. 302–306.
6. ISO 13678:2010 «Petroleum and natural gas industries - Evaluation and testing of thread compounds for use with casing, tubing, line pipe and drill stem elements». P. 56.

Надійшла (received) 07.11.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Григоров Андрій Борисович (Grigorov Andrey Borisovich) – кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5370-7016>; e-mail: grigorovandrey@ukr.net.